

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN



(11)Publication number : 2001-076875

(43)Date of publication of application : 23.03.2001

(51)Int.Cl. H05B 33/14  
C09K 11/06  
F21K 2/08

(21)Application number : 11-247445

(71)Applicant : HAYASHIBARA BIOCHEM LAB INC  
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 01.09.1999

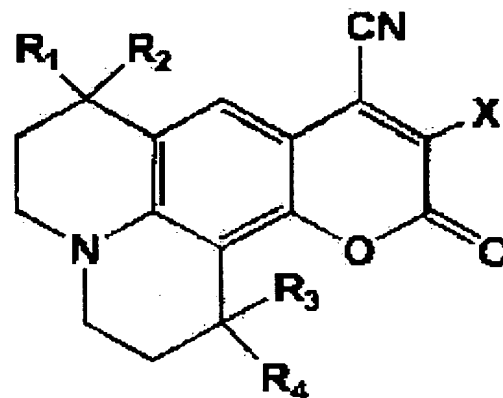
(72)Inventor : SATSUKI MAKOTO  
JINPO AKIRA  
SUGA SADAJI  
TOKITO SEIJI  
FUJIKAWA HISAYOSHI  
NODA KOJI  
MIURA ATSUSHI  
TAGA YASUNORI

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve color purity of the emitting light particularly in a red color area, and to improve light emitting efficiency and durability by including a 4-cyanocoumarin derivative.

SOLUTION: A 4-cyanocoumarin derivative included in an organic EL element is expressed by the formula. In the formula, R1 to R4 respectively independently represent an alkyl group or an alkoxy group, X represents a hydrogen atom, a cyano group, a nitro group, a carboxyl group, an aryl group, an alkyl group, an alkoxy group, a heterocyclic group or a monovalent group of polycyclic aromatic hydrocarbon, and the heterocyclic group may have one or plural substituents. The 4-cyanocoumarin derivative is excellent as a light emitting agent since it has remarkable light emitting capacity in a visible area. Many of these have an emission maximum in the visible area having a wavelength longer than a wavelength of 600 nm, particularly, a red color area of a wavelength of 620 to 650 nm, and can form a stable thin film in a glass state.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-76875

(P 2 0 0 1 - 7 6 8 7 5 A)

(43) 公開日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
H05B 33/14		H05B 33/14	B 3K007
C09K 11/06	660	C09K 11/06	660
F21K 2/08		F21K 2/08	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全11頁)

(21) 出願番号	特願平11-247445	(71) 出願人	000155908 株式会社林原生物化学研究所 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号
(22) 出願日	平成11年9月1日 (1999.9.1)	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
		(72) 発明者	阜月 真 岡山県都窪郡早島町996番地の28
		(72) 発明者	神宝 昭 岡山県邑久郡牛窓町長浜2473番地の3
		(74) 代理人	100108486 弁理士 須磨 光夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

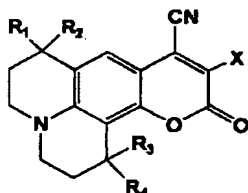
【課題】 発光効率と耐久性に優れた、色純度の良い有機EL素子とその用途を提供することを課題とする。

【解決手段】 特定の構造の4-シアノクマリン誘導体を含んでなる有機EL素子と、その有機EL素子を用いる発光体及び情報表示機器をそれぞれ提供することによって解決する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化 1 で表される 4-シアノクマリン誘導体を含んでなる有機電界発光素子。

【化 1】



化 1 において、R<sub>1</sub> 乃至 R<sub>4</sub> は、それぞれ独立に、アルキル基又はアルコキシ基を表す。X は水素原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アリール基、アルキル基、アルコキシ基、複素環基又は多環式芳香族炭化水素の 1 価基を表し、その複素環基は置換基を有していてもよい。

【請求項 2】 発光剤として、化 1 で表される 4-シアノクマリン誘導体を含んでなる請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 3】 波長 600 nm を越える可視領域に発光極大を有する請求項 1 又は 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】 単層型又は積層型である請求項 1、2 又は 3 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の有機電界発光素子を用いる発光体。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の有機電界発光素子を用いる情報表示機器。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は有機電界発光素子（以下、「有機 EL 素子」と略記する。）に関するものであり、詳細には、新規なクマリン誘導体を含んでなる有機 EL 素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 情報化時代と形容される昨今にあっては、できるだけ多くの情報を正確且つ快適に表示すべく、情報表示素子への革新的要求は止まるところを知らない。現在、コンピューター端末機やテレビジョン受像機などの比較的大型の情報表示機器においては、主として、ブラウン管が用いられているけれども、ブラウン管は体積、重量ともに大きく、動作電圧も高いので、民生用機器や携帯性を重視する小形の機器には適さない。小形機器には、もっと薄く、軽量の平板状であって、動作電圧が低く、消費電力の小さいものが必要とされる。現在では、液晶素子が、動作電圧が低く、消費電力が比較的小さい点を買われて、多方面で頻用されるようになった。しかしながら、液晶素子を用いる情報表示機器は、見る角度によってコントラストが変わるので、ある角度の範囲で読み取らないと明瞭な表示が得られないという

に、通常、バックライトを必要とするので、消費電力がそれほど小さくならないという問題がある。これらの問題を解決する表示素子として登場したのが有機 EL 素子である。

【0003】 有機 EL 素子は、通常、陽極と陰極との間に発光剤を含有する薄膜を介挿してなり、その陽極と陰極との間に直流電圧を印加して薄膜に正孔及び電子をそれぞれ注入し、それらを互いに再結合させることによって発光剤の励起状態を作出し、その励起状態が基底状態に戻るときに放出される蛍光や燐光などの発光を利用する発光素子である。有機 EL 素子は、適切なホスト発光剤を選択するとともに、そのホスト発光剤に組合せるゲスト発光剤（ドーバント）を変更することにより、発光の色調を適宜に変えることができる特徴がある。また、ホスト発光剤とゲスト発光剤の組合せによっては、発光の輝度と寿命を大幅に向上できる可能性がある。そもそも、有機 EL 素子は自ら発光する素子なので、これを用いる情報表示機器は視野角依存性がないうえに、バックライトが不要なので、消費電力を小さくできる利点があり、原理的に優れた発光素子であると言われている。

【0004】 これまで、緑色域で発光する有機 EL 素子においては、ゲスト発光剤の配合による発光効率の改善が報告されているけれども、赤色域の発光においては、未だ効果的なゲスト発光剤が見出されておらず、依然として、完全な赤色発光とは程遠く、発光寿命が短かく、耐久性においても信頼性においても不十分な状況にある。例えば、特開平 10-6042 号公報及び米国特許第 4769292 号明細書に開示された有機 EL 素子は、輝度が充分でないうえに、発光が完全な赤色ではないことから、フルカラーを実現するうえでなお問題があると言わざるを得ない。

【0005】 さらに、有機 EL 素子を廉価に供給するには、単に、素子全体の構造を簡素化したり、製造の際の蒸着操作を容易ならしめるというだけではなく、ゲスト発光剤によるドーピングを本質的に必要としない発光剤を見出すことが肝要である。有機 EL 素子に用いる発光剤については、従来より諸種の提案がなされているけれども、上述のごとき諸要件を充足する化合物は未だ見出されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、可視領域、とりわけ、赤色域における発光の色純度が良く、発光効率と耐久性に優れた有機 EL 素子とその用途を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 この課題を解決すべく、本発明者らが鋭意研究し、検索した結果、3 位に水素原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アリール基、アルキル基、アルコキシ基、複素環基又は多環式芳香族炭化水素の 1 価基のいずれかを有し、かつ、6 乃至

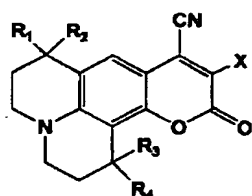
8位の炭素を含んでユロリジン環を形成してなる一連の4-シアノクマリン誘導体は、可視領域に顕著な発光能を有し、有機EL素子における発光剤として極めて有用であることを見出した。さらに、斯かるクマリン誘導体を含んでなる有機EL素子は、直流電圧を印加すると、色純度に優れた発光を効率良く、しかも、長期間に亘って持続することを確認した。この発明は、新規なクマリン誘導体の創製と、その産業上有用な特性の発見に基づくものである。

【0008】

【発明の実施の形態】この発明の有機EL素子は、化1で表される4-シアノクマリン誘導体を含んでなるものである。

【0009】

【化1】



【0010】化1において、R<sub>1</sub>乃至R<sub>4</sub>は、それぞれ独立に、アルキル基又はアルコキシ基を表す。R<sub>1</sub>乃至R<sub>4</sub>がアルキル基である場合の鎖長としては、炭素数3まで、通常、炭素数1又は2のメチル基及びエチル基から選択される。アルコキシ基としては、炭素数3まで、通常、炭素数1又は2のメトキシ基及びエトキシ基が選択される。

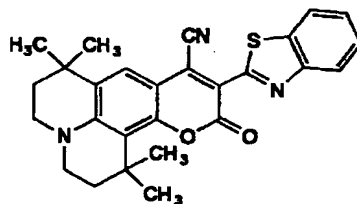
【0011】さらに、化1において、Xは水素原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、アリール基、アルキル基、アルコキシ基、複素環基又は多環式芳香族炭化水素の1価基を表し、その複素環基は置換基を1又は複数有していてもよい。個々のアリール基としては、例えば、フェニル基、ジフェニル基及びターフェニル基などが挙げられ、また、アルキル基としては、炭素数3まで、通常、炭素数1又は2のメチル基及びエチル基から選択される。アルコキシ基としては、炭素数3まで、通常、炭素数1又は2のメトキシ基及びエトキシ基から選択される。複素環基としては、酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を1個以上含むものが望ましく、個々の複素環基としては、例えば、ベンゾチアゾリル基、ナフトチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基及びベンゾイミダゾリル基などが挙げられる。また、多環式芳香族炭化水素の1価基としては、例えば、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基などが挙げられる。なお、複素環基の置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基や、フェニル基、ジフェニル基、ターフェニル基などのアリール基が挙げられる。

【0012】化1で表される4-シアノクマリン誘導体の具体例としては、例えば、化2乃至化10で表される

化合物が挙げられる。これらの4-シアノクマリン誘導体は、可視領域において顕著な発光能を有するので、有機EL素子におけるホスト発光剤や、他のホスト発光剤に微量ドープしてその発光効率や発光スペクトルを改善するためのゲスト発光剤として極めて有用である。

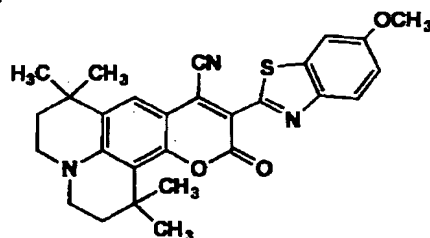
【0013】

【化2】



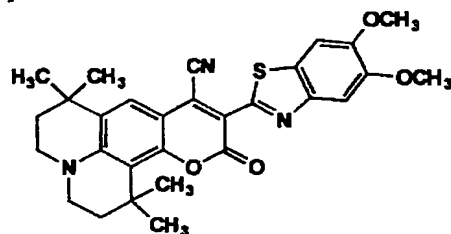
【0014】

【化3】



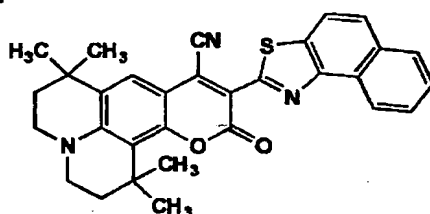
【0015】

【化4】



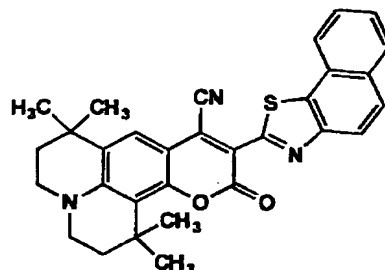
【0016】

【化5】



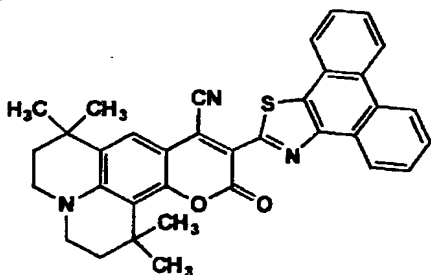
【0017】

【化6】



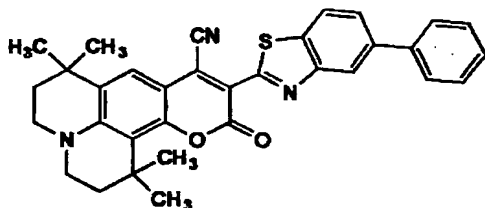
【0018】

【化 7】



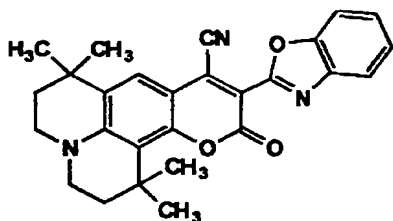
【0019】

【化 8】



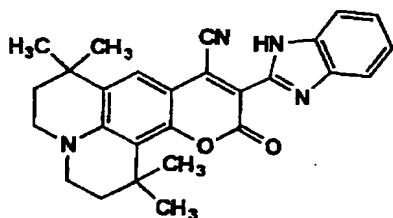
【0020】

【化 9】



【0021】

【化 10】

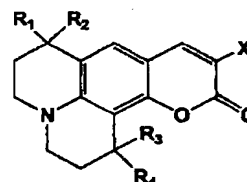


【0022】この発明で用いる 4-シアノクマリン誘導体は種々の方法で調製することができる。経済性を重視するのであれば、化 1 に対応する  $R_1$  乃至  $R_4$  及び  $X$  を有する化 11 で表される化合物に、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミドなどの親水性溶剤か、あるいは、これらの親水性溶剤と水との混液中、シアン化ナトリウム、シアン化カリウムなどのシアン化合物を作用させて 4-シアノ化する工程を経由する方法が好適である。化 2 乃至化 10 で表される 4-シアノクマリン誘導体は、いずれも、この方法により容易に調製することができる。ちなみに、化 11 で表される化合物は、例えば、特開平 6-9892 号公報に記載された方法により調製することができる。斯くして得られる 4-シアノクマリン

誘導体は、通常、使用に先立って、例えば、分液、傾斜、濾過、抽出、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、昇華、結晶化などの類縁化合物の精製に用いられる汎用的な方法により精製され、必要に応じて、これらの方法は組合せて適用される。

【0023】

【化 11】



【0024】化 1 で表される 4-シアノクマリン誘導体の多くは、波長 600 nm より長波長の可視領域、とりわけ、波長 620 乃至 650 nm の赤色域に発光極大を有するうえに、ガラス状態で安定な薄膜を形成するので、有機 EL 素子用発光剤として極めて有用である。斯かるクマリン誘導体を有利に適用し得る有機 EL 素子は、本質的に、発光能を有する有機化合物を含んでなる EL 素子であって、通常、正電圧を印加する陽極と、負電圧を印加する陰極と、正孔と電子を再結合させて発光を取り出す発光層と、必要に応じて、陽極から正孔を注入して輸送する正孔注入／輸送層と、陰極から電子を注入して輸送する電子注入／輸送層とを設けてなる単層型及び積層型の有機 EL 素子が重要な適用対象となる。さらに、化 1 で表される 4-シアノクマリン誘導体は、正孔注入／輸送層用材、電子注入／輸送層用材、さらには、他のホスト発光剤に微量ドープしてその発光効率や発光スペクトルを改善するためのゲスト発光剤としても機能することから、斯かる材料の 1 又は複数が不可欠の要素となる有機 EL 素子において、単独又は他の発光剤、正孔注入／輸送層用材及び／又は電子注入／輸送層用材と組合せて極めて有利に用いることができる。なお、積層型有機 EL 素子において、発光剤が正孔注入／輸送能又は電子注入／輸送能を兼備する場合には、それぞれ、正孔注入／輸送層又は電子注入／輸送層を省略することがあり、また、正孔注入／輸送層用材及び電子注入層用材の一方が他方の機能を兼備する場合には、それぞれ、電子注入／輸送層又は正孔注入／輸送層を省略することがある。

【0025】この発明の有機 EL 素子は、既述のとおり、単層型にも積層型にも構成することができる。有機 EL 素子の動作は、本質的に、電子及び正孔を電極から注入する過程、電子及び正孔が固体中を移動する過程、電子及び正孔が再結合し、一重項又は三重項励起子を生成する過程、そして、その励起子が発光する過程からなり、これらの過程は単層型有機 EL 素子においても積層

型有機EL素子においても本質的に異なるところが無い。しかしながら、単層型有機EL素子においては、発光剤の分子構造を変えることによってのみ上記4過程の特性を改良し得るのに対して、積層型有機EL素子においては、各過程において要求される機能を複数の材料に分担させるとともに、それぞれの材料を独立して最適化することができることから、一般的には、単層型に構成するより積層型に構成する方が所期の性能を達成し易い。

【0026】そこで、この発明の有機EL素子につき、積層型有機EL素子を例に挙げてさらに説明すると、図1はこの発明による積層型有機EL素子の概略図であって、図中、1は基板であり、通常、ソーダガラス、バリウムシリケートガラス、アルミノシリケートガラスなどのガラスか、あるいは、プラスチック、セラミックなどの汎用の基板材料が用いられる。望ましい基板材料は透明なガラス及びプラスチックであり、シリコンなどの不透明なセラミックは、透明な電極と組合せて用いられる。

【0027】2は陽極であり、通常、真空蒸着、化学蒸着(CVD)、スパッタリングなどの方法により、基板1の一侧に密着させて、電気的に低抵抗率であって、しかも、全可視領域に亘って光透過率の大きい伝導材料を厚さ10乃至1,000nmに成膜することによって形成される。伝導材料としては、通常、金、白金、ニッケルなどの金属、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫と酸化インジウムの混合系(以下、「ITO」と略記する。)などの金属酸化物、あるいは、アニリン、チオフェン、ピロールなどを反復単位とする伝導性オリゴマー及びポリマーが用いられる。このうち、ITOは、低抵抗率のものが容易に得られるうえに、酸を用いてエッチングすることにより、微細パターンを容易に形成できる特徴がある。

【0028】3は正孔注入/輸送層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、陽極2に密着させて、例えば、芳香族第三級アミン、ヒドラゾン、カルバゾール又はそれらの誘導体を厚さ1乃至1,000nmに成膜することによって形成される。芳香族第三級アミンは、例えば、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン、N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(以下、「NPB」と略記する。)などのトリフェニルアミンやその多量体であっても、分子内にスピロセンターを有するものや、トリアリールアミンなどの、いわゆる、「 $\pi$ 電子系スターバースト分子」であってもよい。

【0029】4は発光層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、正孔注入/輸送層3に密着させて、発光剤を厚さ10乃至1,000nm、望ましく

は、10乃至200nmに成膜することによって形成される。発光剤としては、薄膜状態において高い蛍光量子収率を与える、例えば、化1で表される4-シアノクマリン誘導体か、汎用のオキサチアゾール、フェナントレン、トリアゾール誘導体、キナクリドン、ルブレン若しくはそれらの誘導体、あるいは、8-ヒドロキシキノリンなどのキノリン誘導体とアルミニウム、亜鉛、ベリリウムなどとの金属錯体が単独又は組合せて用いられる。化1で表される4-シアノクマリン誘導体をゲスト発光剤として用いる場合には、組合せて用いるホスト発光剤の種類にもよるけれども、通常、ホスト発光剤に対して0.01モル%以上、望ましくは、0.1乃至10モル%の範囲で配合する。

【0030】5は電子注入/輸送層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、発光層4と密着させて、発光層4におけると同様の化合物か、あるいは、ベンゾキノン、アントラキノン、フルオレノンなどの環状ケトン又はその誘導体を厚さ10乃至500nmに薄膜にすることによって形成される。

【0031】6は陰極であり、通常、電子注入/輸送層5に密着させて、電子注入/輸送層5において用いられる化合物より仕事関数の低い(通常、6eV以下)、例えば、リチウム、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、銀、アルミニウム、インジウムなどの金属を単独又は組合せて蒸着するか、あるいは、銅フタロシアニンなどによる緩衝層とITO電極を組合せて陰極とする。陰極6の厚みについては特に制限がなく、伝導性、製造コスト、素子全体の厚み、光透過性などを勘案しながら、通常、厚さ100nm以上に設定される。なお、電子注入の効率を改善するために、例えば、電子注入/輸送層5と陰極6との間にアルカリ金属又はアルカリ土類金属による薄膜を設けてもよい。

【0032】このように、この発明の有機EL素子は、基板1上に、陽極2、陰極6、発光層4、さらに、必要に応じて、正孔注入/輸送層3及び電子注入/輸送層5を隣接する層と互いに密着させながら一体に形成することにより得ることができる。各層を形成するに当たっては、有機化合物の酸化や分解、さらには、酸素や水分の吸着などを最少限に抑えるべく、高真空下、詳細には、 $10^{-5}$ Torr以下で一貫作業するのが望ましい。また、ホスト発光剤とゲスト発光剤を組合せて用いる発光層を形成するに当たっては、あらかじめ、両発光剤を所定の割合で混合しておくか、あるいは、真空蒸着における両発光剤の加熱温度を互いに独立して制御することによって、発光層における両発光剤の割合を調節する。なお、斯くして構築した有機EL素子は、使用環境における劣化を最少限に抑えるべく、素子の一部又は全体を、例えば、不活性ガス雰囲気下で封止ガラスや金属キャップにより封止するか、あるいは、紫外線硬化樹脂などによる保護膜で覆うのが望ましい。

10

30

40

50

【0033】図1に示す有機EL素子の場合、陽極2と陰極6との間に直流電圧を印加すると、陽極2から注入された正孔が正孔注入／輸送層3を経て発光層4に、また、陰極6から注入された電子が電子注入／輸送層5を経て発光層4にそれぞれ到達する。その結果、発光層4において、正孔と電子の再結合が生じ、それにより生じた励起状態の発光剤から所定の波長の光が陽極2及び基板1を透過して放出されることとなる。その際、ホスト発光剤とゲスト発光剤の両方からの発光を共存させることで、白色系の発光を得ることも可能である。

【0034】この発明による有機EL素子の用途について説明すると、この発明の有機EL素子は、用途に応じて、比較的高電圧のパルス性直流電圧を断続的に印加するか、あるいは、比較的低電圧の非パルス性直流電圧（通常、3乃至10V）を連続的に印加して駆動する。この発明の有機EL素子は、可視領域、とりわけ、赤色域における発光の色純度が良いうえに、発光効率及び耐久性に優れているので、発光体や、情報を視覚的に表示する機器において多種多様の用途を有する。この発明の有機EL素子を光源とする発光体は、消費電力が小さい

うえに、軽量な平板状に構成することができるので、一般照明の光源に加えて、例えば、液晶素子、複写装置、印字装置、電子写真装置、コンピューター及びその応用機器、工業制御機器、電子計測機器、計器一般、通信機器、医療用電子計測機器、自動車などの車輛搭載機器、船舶の搭載機器、航空機の管制機器、宇宙船の搭載機器、インテリア、看板、標識における省エネルギーにして省スペースな光源として有用である。コンピューター、テレビ、ビデオ、ゲーム、時計、カーナビゲーション、オシロスコープ、レーダー、ソナーにおける情報表示機器に用いる場合には、単独又は赤色域、緑色域若しくは青色域で発光する有機EL素子と組合せつつ、必要に応じて、例えば、表示パネルの形態に加工した後、汎用の単純マトリックス方式及びアクティブマトリックス方式を適用して駆動する。

【0035】以下、この発明の実施の形態につき、先ず、参考例1乃至参考例4において、この発明で用いる4-シアノクマリン誘導体の調製について説明し、次いで、実施例1乃至実施例3において、その4-シアノクマリン誘導体を用いる有機EL素子、斯かる有機EL素子を用いる表示パネル及び、斯かる表示パネルを用いる情報表示機器につき説明する。

【0036】

【参考例1】〈4-シアノクマリン誘導体〉化12で表されるホルミル化合物（9-ホルミル-8-ヒドロキシ-1, 1, 7, 7-テトラメチルクロリジン）5g及びシアノアセトアミド1.7gをメタノール中に加熱溶解し、ピペリジンを0.38ml加え、加熱還流下で3時間反応させた後、室温まで冷却した。析出した化13で表されるアミド化物の結晶4.1gを濾取し、o-アミ

ノチオフェノール2.9g及びN, N-ジメチルホルムアミド10mlをそれぞれ加え、110℃で6時間反応させ、反応物を室温まで冷却した後、イソプロピルエーテルを30ml加えた。析出した結晶4.1gを濾取し、アセトン300mlに加熱溶解し、濾過し、アセトンの半量を留去した。濃縮した溶液を冷却し、新たに析出した結晶を濾取し、イソプロピルエーテルで洗浄し、乾燥したところ、3位にベンゾチアゾリル基が結合した化14で表される化合物の結晶が3.5g得られた。

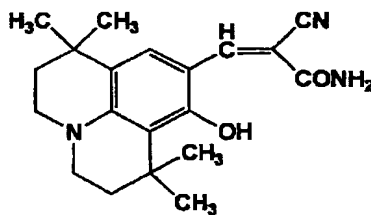
10 【0037】

【化12】



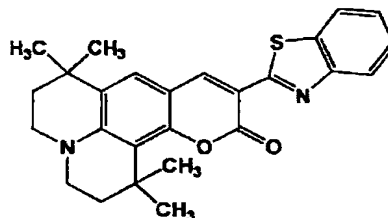
【0038】

【化13】



【0039】

【化14】



【0040】化14で表される化合物を2.3gとり、N, N-ジメチルホルムアミド33mlに分散させ、室温下にて30% (w/w) シアン化ナトリウム水溶液2.53mlを滴々加え、1時間反応させた後、0乃至10℃に冷却しながら、臭素を0.44ml滴々加え、2時間攪拌した。析出した結晶を濾取し、水洗し、乾燥させた後、展開剤としてクロロホルムを用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製したところ、化2で表される4-シアノクマリン誘導体の輝緑色結晶が2.1g得られた。

【0041】常法により測定したところ、本例の4-シアノクマリン誘導体の融点は266乃至269℃であり、塩化メチレン中で測定すると、波長564nm及び614nmにそれぞれ吸収極大及び蛍光極大を示した。また、重クロロホルム中で<sup>1</sup>H-核磁気共鳴スペクトル（以下、「<sup>1</sup>H-NMR」と略記する。）を測定したと

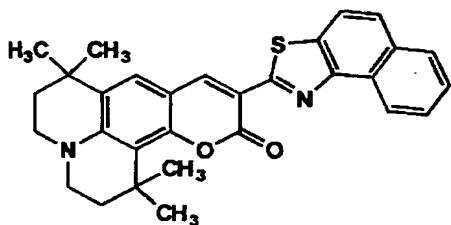
ころ、化学シフト $\delta$  (ppm, TMS) が1.37 (6H, s)、1.59 (6H, s)、1.80 (2H, t)、1.85 (2H, t)、3.36 (2H, t)、3.45 (2H, t)、7.39乃至7.44 (1H, m)、7.52乃至7.61 (1H, m)、7.72 (1H, s)、7.96 (1H, d) 及び8.18 (1H, d) の位置にそれぞれピークが観察された。

【0042】

【参考例2】〈4-シアノクマリン誘導体〉参考例1の方法により得た化13で表されるアミド化物19gに1-アミノ-2-チオナフトール9.2g及びN,N-ジメチルホルムアミド50mlをそれぞれ加え、110℃で4時間反応させた後、室温まで冷却し、析出した結晶を濾取した。この結晶をクロロホルム60mlに溶解し、濾過し、メタノール140mlを用いて結晶化させた後、新たに析出した結晶を濾取し、乾燥したところ、化15で表される化合物の結晶が18.2g得られた。

【0043】

【化15】



【0044】化15で表される化合物を5gとり、N,N-ジメチルホルムアミド50mlに分散させ、室温下にて30% (w/w) シアン化ナトリウム水溶液3.4mlを滴々加え、1時間反応させた後、反応物を0乃至10℃に冷却しながら、臭素0.59mlを滴々加え、2時間攪拌した。析出した結晶4.9gを濾取し、水洗し、乾燥させた後、N,N-ジメチルホルムアミドを用いて再結晶したところ、化5で表される4-シアノクマリン誘導体の輝緑色結晶が2.6g得られた。

【0045】常法により測定したところ、本例の4-シアノクマリン誘導体の融点は322乃至326℃であり、塩化メチレン中で測定すると、波長580nm及び627nmにそれぞれ吸収極大及び蛍光極大を示した。また、重クロロホルム中で<sup>1</sup>H-NMR測定したところ、化学シフト $\delta$  (ppm, TMS) が1.40 (6H, s)、1.60 (6H, s)、1.81 (2H, t)、1.87 (2H, t)、3.36 (2H, t)、3.45 (2H, t)、7.58乃至7.63 (1H, m)、7.71乃至7.76 (1H, m)、7.79 (1H, s)、7.81乃至7.84 (1H, m)、7.94乃至7.99 (2H, m) 及び9.01 (1H, d) の位置にそれぞれピークが観察された。

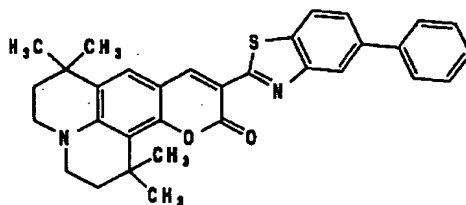
【0046】

【参考例3】〈4-シアノクマリン誘導体〉参考例1の

方法により得た化13で表されるアミド化物3.4gに2-アミノ-4-フェニルチオフェノール3.0g及びN,N-ジメチルホルムアミド30mlをそれぞれ加え、140℃で4時間反応させた後、室温まで冷却し、析出した結晶を濾取した。この結晶をクロロホルム30mlに溶解し、濾過し、メタノール70mlを加え、新たに析出した結晶を濾取し、乾燥したところ、化16で表される化合物の結晶が2.5g得られた。

【0047】

【化16】



【0048】化16で表される化合物を2.5gとり、N,N-ジメチルホルムアミド25mlに分散させ、室温下にて30% (w/w) シアン化ナトリウム水溶液1.6mlを滴々加え、1時間反応させた後、反応物を0乃至10℃に冷却しながら、臭素0.31mlを滴々加え、2時間攪拌した。析出した結晶を濾取し、水洗し、乾燥させた後、展開剤としてクロロホルムを用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製したところ、化8で表される4-シアノクマリン誘導体の輝緑色結晶が1.9g得られた。

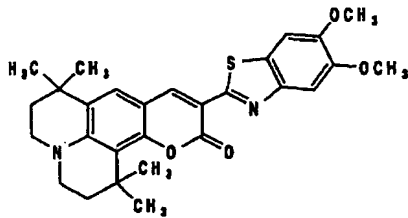
【0049】常法により測定したところ、本例の4-クマリン誘導体の融点は261乃至263℃であり、塩化メチレン中で測定すると、波長569nm及び617nmにそれぞれ吸収極大及び蛍光極大を示した。また、重クロロホルム中で<sup>1</sup>H-NMR測定したところ、化学シフト $\delta$  (ppm, TMS) が1.38 (6H, s)、1.58 (6H, s)、1.81 (2H, t)、1.85 (2H, t)、3.36 (2H, t)、3.45 (2H, t)、7.26乃至7.41 (1H, m)、7.46乃至7.51 (2H, m)、7.66乃至7.69 (1H, dd)、7.71乃至7.75 (3H, m)、8.01 (1H, d) 及び8.39 (1H, d) の位置にそれぞれピークが観察された。

【0050】

【参考例4】〈4-シアノクマリン誘導体〉参考例1の方法により得た化13で表されるアミド化物を3.0gとり、2-アミノ-4,5-ジメトキシチオフェノール3.0g及びN,N-ジメチルホルムアミド15mlをそれぞれ加え、140℃で4時間反応させた後、室温まで冷却し、析出した結晶を濾取した。この結晶をクロロホルムに溶解し、展開剤としてクロロホルム/酢酸エチル混液を用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製したところ、化17で表される化合物が2.5g得られた。

【0051】

【化17】



【0052】化17で表される化合物を2.5gとり、N,N-ジメチルホルムアミド50mlに分散させ、室温下にて30% (w/w) シアン化ナトリウム水溶液2.0lを滴々加え、1時間反応させた後、反応物を0乃至10℃に冷却しながら、臭素0.25mlを滴々加え、2時間攪拌した。析出した結晶を濾取し、水洗し、乾燥させた後、クロロホルムに溶解し、展開剤としてクロロホルム/酢酸エチル混液を用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製したところ、化4で表される4-シアノクマリン誘導体の輝緑色結晶が1.1g得られた。

【0053】常法により測定したところ、本例の4-シアノクマリン誘導体の融点は308乃至312℃であり、塩化メチレン中で測定すると、波長576nm及び

629nmにそれぞれ吸収極大及び蛍光極大を示した。また、重クロロホルム中で<sup>1</sup>H-NMR測定したところ、化学シフトδ (ppm, TMS) が1.32 (6H, s)、1.60 (6H, s)、1.77 (2H, t)、1.83 (2H, t)、3.29 (2H, t)、3.37 (2H, t)、3.98 (6H, s)、7.36 (1H, s)、7.49 (1H, s) 及び7.61 (1H, s) の位置にそれぞれピークが観察された。

【0054】参考例1乃至参考例4の方法により得た4-シアノクマリン誘導体につき、表1に諸物性を纏めた。表1において、吸収極大波長は、塩化メチレンに溶解して測定したものであり、また、蛍光極大波長は、塩化メチレン中、濃度10<sup>-7</sup>Mで測定したものである。なお、この発明で用いる4-シアノクマリン誘導体は、構造によって、原料、反応条件及び収量に若干の違いはあるものの、化2乃至化10で表されるものを含めて、参考例1乃至参考例4に記載された方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて容易に調製することができる。

【0055】

【表1】

化合物	吸収極大波長(nm)	蛍光極大波長(nm)	融点(℃)
化学式 2	564	614	266~269
化学式 4	576	629	308~312
化学式 5	580	627	322~326
化学式 8	569	617	261~263

【0056】

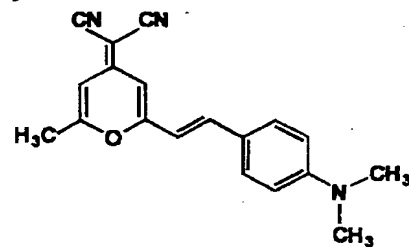
【実施例1】〈有機EL素子〉王水蒸気によりパターン化した厚さ100nmの透明ITO電極を有するガラス基板を中性洗剤、純水及びイソプロピルアルコールを用いて超音波洗浄し、煮沸したイソプロピルアルコールから引上げ、乾燥し、紫外線オゾンにより洗浄し、蒸着装置に固定した後、10<sup>-7</sup>Torrまで減圧した。次いで、ガラス基板における陽極としてのITO透明電極を有する面に対してNPBを厚さ60nmになるまで蒸着して正孔注入/輸送層を形成した。その後、膜厚センサーでモニターしながら、参考例1乃至参考例4の方法により得た化2、化4、化5及び化8で表される4-シアノクマリン誘導体のいずれかとトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(以下、「Alq3」と略記する。)を重量比0.8:100になるように、厚さ20nmまで共蒸着して発光層を形成し、さらに、Alq3を厚さ40nmまで蒸着して電子注入/輸送層を形成した後、弗化リチウムとアルミニウムをこの順序でそれぞれ厚さ0.5nm及び150nmになるまで蒸着して陰極を形成した。その後、窒素雰囲気下で、素子全体をガ

ラス板及び紫外線硬化樹脂を用いて封止して4種類の有機EL素子を得た。

【0057】斯くして得られた有機EL素子につき、常法にしたがって発光特性を試験した。併行して、4-シアノクマリン誘導体に代えて化18で表される化合物を用いた以外は上記と同様にして有機EL素子を作製し、これを4-シアノクマリン誘導体を用いる有機EL素子の場合と同様に処置して対照とした。結果を表2に示す。

【0058】

【化18】



【0059】

【表2】

化合物	発光極大波長(nm)	輝度(cd/m <sup>2</sup> )*1	寿命(hr)**	備考
化学式 2	625	11	90	本発明
化学式 4	643	85	50	本発明
化学式 5	640	141	512	本発明
化学式 8	630	120	544	本発明
化学式18	600	80	16	対照

\*1: 電流 11mA/cm<sup>2</sup> で駆動した場合の測定値

\*2: 初期輝度 300cd/m<sup>2</sup> で定電流駆動した場合の半減期

【0060】表2の結果に見られるとおり、本例の有機EL素子は、直流電圧を印加すると、波長600nmを越える可視領域、とりわけ、波長620乃至650nmに発光極大を有する赤色発光をもたらした。発光は4V前後から確認され、15V付近で最高輝度(6,000cd/m<sup>2</sup>)に達した。初期輝度300cd/m<sup>2</sup>で定電流駆動したときの輝度の半減期は、いずれも、対照と同等か、対照を大きく上回った(100時間以上)。発光開始から100時間経過した時点においても部分的暗黒部(ダークスポット)は観察されなかった。これに対して、対照の有機EL素子は、表2の結果に見られるとおり、発光極大波長がより短波長(600nm)にあり、肉眼観察によると、発光色は橙色に近かった。

【0061】これらの結果は、本例の有機EL素子が色純度の良い赤色発光素子であることを物語っている。

【0062】

【実施例2】〈表示パネル〉図2に示すのは、この発明の有機EL素子を主体とする単純マトリックス方式の表示パネル(水平方向に20電極列、垂直方向に30電極列)であり、斯かる表示パネルは次のようにして作製することができる。

【0063】すなわち、先ず、実施例1の方法に準じてガラス基板10の一側にITO透明電極による陽極14を形成した後、湿式エッチング法により陽極14をストライプ状に加工する。次いで、実施例1の方法に準じて正孔注入/輸送層16、発光層18を順次形成し、メカニカルマスクを用いて陰極20をストライプ状に形成した後、ガラス板(図示しない)と紫外線硬化樹脂により有機EL素子を封止する。なお、本例の表示パネルにおいては、使用時の温度上昇を抑えるべく、必要に応じて、陰極20の背面側に放熱板や冷却ファンを取り付けてもよい。

【0064】

【実施例3】〈情報表示機器〉図3に示すのは、実施例2の方法により作製した表示パネルを用いる情報表示機器である。図3において、30は出力電圧4.5Vの直流電源であり、その出力端には二つの昇圧回路32、34が接続されている。昇圧回路32は5乃至12Vの範囲の直流電圧を供給することができ、その出力端はドライバ回路36に接続されている。もう一方の昇圧回路34は、5Vの定電圧をマイクロコンピュータ38に供給するためのものである。

【0065】マイクロコンピュータ38は、外部と信号をやりとりするI/Oインターフェース38aと、プログラムなどを記憶するROM38bと、各種のデータを記憶するRAM38cと、各種の演算を実行するCPU38dを含んでなる。マイクロコンピュータ38には、マイクロコンピュータ38に8MHzのクロック信号を供給するクロック発生回路40と、二つの発振回路42、44がそれぞれ接続されており、その二つの発振回路42、44は、マイクロコンピュータ38に、それぞれ、表示速度を制御する5乃至50Hzの信号と、走査周波数を制御する0.2乃至2kHzの信号を供給するためのものである。

【0066】48はこの発明の有機EL素子を主体とする表示パネルであり、ドライバ回路36、46を介してマイクロコンピュータ38に接続されている。ドライバ回路36は、昇圧回路32からの直流電圧が表示パネルに印加されるのを制御する回路であって、表示パネル48における垂直方向の電極列に個別に接続される複数のトランジスタを含んでなる。したがって、このドライバ回路36におけるトランジスタのいずれかがオンすると、そのトランジスタに接続されている垂直方向の電極列に昇圧回路32からの電圧が印加されることとなる。一方、ドライバ回路46は、表示パネル48の水平方向の電極列に個別に接続される複数のトランジスタを含んでなり、ドライバ回路46におけるトランジスタのいずれかがオンすると、そのトランジスタに接続されている水平方向の電極列が接地されることとなる。

【0067】本例の情報表示機器は斯く構成されているので、マイクロコンピュータ38の指示にしたがってドライバ回路36、46におけるトランジスタがオンすると、表示パネル48の垂直方向及び水平方向における対応する電極列間に所定の電圧が印加され、その交点に位置する有機EL素子が発光することとなる。したがって、例えば、ドライバ回路46を適宜制御することによって水平方向の電極列を1列選択し、その電極列を接地しつつ、ドライバ回路36を適宜制御することによって垂直方向の電極列に接続されたトランジスタを順次オンすれば、その選択された水平方向の電極列全体が水平方向に走査され、所与の画素が表示されることとなる。斯かる走査を垂直方向に順次繰返すことによって、1画面全体を表示できる。なお、本例におけるドライバ回路36は、電極1列分のデータレジスタを有しているので、

とができる。

【００７０】斯くも顕著な作用効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明であると言える。

【図1】この発明による有機EL素子の概略図である。

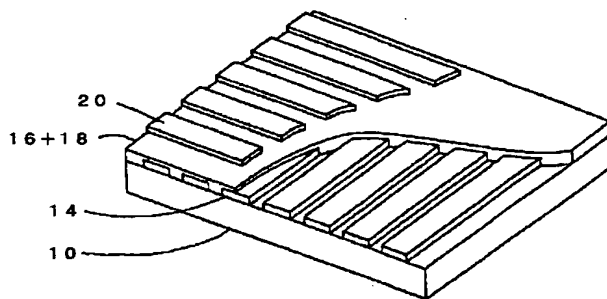
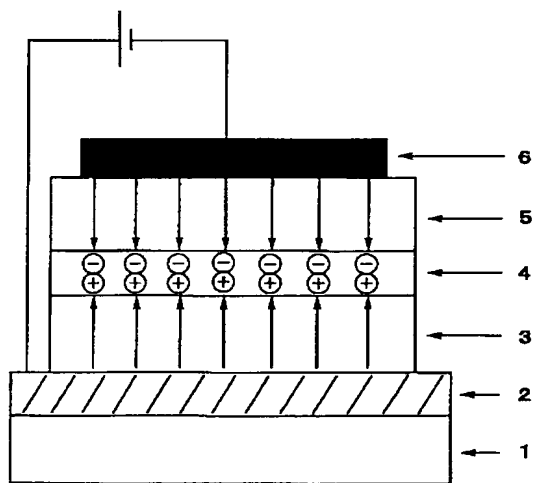
【図2】この発明による表示パネルの概略図である。

【図 3】この発明による情報表示機器のブロックダイアグラムである。

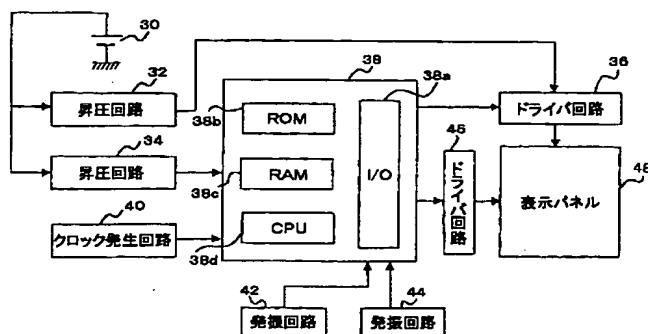
10 【符合の説明】

1、1 0	基板
2、1 4	陽極
3、1 6	正孔注入／輸送層
4、1 8	発光層
5	電子注入／輸送層
6、2 0	陰極
3 0	直流電源
3 2、3 4	昇圧回路
3 6、4 6	ドライバ回路
3 8	マイクロコンピュータ
4 0	クロック発生回路
4 2、4 4	発振回路
4 8	表示パネル

【图 2】



【図 3】



## フロントページの続き

(72)発明者 菅 貞治  
岡山県玉野市宇野 8 丁目 1 番 7 号  
(72)発明者 時任 静士  
愛知県愛知郡長久手町長湫字横道41番地の  
1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 藤川 久喜  
愛知県愛知郡長久手町長湫字横道41番地の  
1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 野田 浩司  
愛知県愛知郡長久手町長湫字横道41番地の  
1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 三浦 篤志  
愛知県愛知郡長久手町長湫字横道41番地の  
1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 多賀 康訓  
愛知県愛知郡長久手町長湫字横道41番地の  
1 株式会社豊田中央研究所内  
Fターム(参考) 3K007 AB00 AB03 AB04 BA06 CA01  
CA02 CA05 CB01 DA00 DB03  
EB00 FA01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ ~~BLURRED~~ OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINE~~S OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.